

2012-08-28

A Facile Approach to Prepare LiFePO₄/C Composite with High-Rate Performance

Peng ZHANG

Ling-Bin KONG

Yong-Chun LUO

Long KANG

Recommended Citation

Peng ZHANG, Ling-Bin KONG, Yong-Chun LUO, Long KANG. A Facile Approach to Prepare LiFePO₄/C Composite with High-Rate Performance[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2012, 18(4): Article 11.

DOI: 10.61558/2993-074X.2928

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol18/iss4/11>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

大功率 LiFePO_4/C 复合材料的简易合成

张 鹏¹, 孔令斌^{1,2*}, 罗永春², 康 龙²

(1. 兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050;

2. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 本文采用碳热还原法,以廉价的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料,以淀粉为还原剂和碳源,经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结制备了 LiFePO_4/C 复合材料,方法重现性好且易规模化生产. 采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 测试材料结构,观察材料形貌. 结果表明,经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 10 h 所得产物具有纯相的橄榄石型晶体结构,良好的结晶性和规整的球状形貌,粒径为 $60 \sim 100\text{ nm}$. 包覆 LiFePO_4 晶粒的碳层厚度为 2 nm 左右,碳含量为 5% (by mass). 材料的振实密度高达 $1.3\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,在 0.2C 倍率下首次放电比容量为 $162\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,在 0.5C 、 1C 、 2C 、 5C 和 10C 倍率下首次放电比容量分别为 143 、 135 、 127 、 116 和 $105\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 10C 倍率下 500 周期循环,其比容量仍有 $81\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

关键词: 锂离子电池; 正极材料; LiFePO_4/C ; 核-壳结构

中图分类号: O646.54; TM911

文献标识码: A

大功率锂离子电池正极材料约占电池整个成本的 40% 左右,且其安全性尤为重要,故正极材料制作应适应大规模推广应用的需求^[1].

橄榄石结构的 LiFePO_4 正极材料,价格低廉,环境友好,且热稳定性高^[2-3],适用于各种可移动电源,尤其是大型动力电源领域,被认为是最具开发和应用潜力的新一代锂离子电池正极材料^[4]. 但 LiFePO_4 材料同时也存在室温下电子电导率低^[5-6]、离子扩散率低^[7-8] 和脱锂过程会形成 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 两相结构等缺点,导致材料的大功率性能下降,不利于商业化应用^[9].

目前,在 LiFePO_4 颗粒表面包覆一层导电薄膜以提高表面电导率是改善其性能的主要途径之一^[10-11]. 其中,碳包覆方法大都以有机物为碳源,在惰性气氛下,有机物经高温裂解可形成均匀的碳层包覆在 LiFePO_4 表面,显著提高材料的电子电导率. 传统的 LiFePO_4 制备所用铁源通常为二价铁化合物 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$,但均有一定毒性,且价格昂贵. 本文以三价铁盐为原料,以可溶性淀粉为还原剂和碳源,采用碳热还原法合成电化学性能优良的 LiFePO_4/C 复合材料. 以淀粉作

为碳源合成 LiFePO_4/C 正极材料的相关工作已有报道^[12-14],但这些合成方法中往往包含了球磨、预烧结等处理过程以及一些特殊设备和添加剂的使用. 本文采用的方法操作简便,重复性好,避免了复杂的操作过程,以期在改善材料性能的同时降低生产成本并适于工业化.

1 实验

1.1 材料制备

在剧烈搅拌下将 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{FeCl}_3$ 溶液加入 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液中 ($m_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 2.6\text{ g}$, $n_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4} = 1:1$),20 min 后升温至 $60\text{ }^\circ\text{C}$,水浴约 3 h,形成粘稠的浆状产物. 此时,将等摩尔数的 $0.25\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{LiOH}$ 溶液缓慢滴入其中,搅拌 10 min 再加入淀粉溶胶(可溶性淀粉溶于热水后可形成溶胶,1 mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的淀粉用量为 50 g),1 h 后置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱干燥,然后研磨,最后置于管式炉在氮气保护下 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 10 h,即得 LiFePO_4/C 复合物.

1.2 电池组装

将活性物质、导电剂(乙炔黑)和粘结剂(聚偏

氟乙烯)按 80:10:10 (by mass)混匀,调成浆糊状,均匀涂覆在铝箔上.该极片在 110 °C 下真空干燥 10 h 后在 10 MPa 压力下保压 3 ~ 5 min 制成正极(方形,面积为 64 mm²,负载活性物质约为 2.5 mg · cm⁻²),与金属锂片、Celgard 2400 隔膜和 1 mol · L⁻¹的 LiPF₆/(EC + DEC + EMC)(1:1:1, by volume)电解液,在充满氩气的手套箱中组装成电池.使用 CT2001A 型 LAND 电池测试系统测试电池的充放电性能曲线,电压范围 2.5 ~ 4.2 V,测试在室温(25 ± 1) °C 下进行.

1.3 材料的物理性能表征与测试

采用粉末 X 射线衍射仪(XRD, Bruker, D8 Advance, 德国)测试材料结构,使用 CuK_α 靶,λ = 0.154 06 nm. 使用扫描电镜(SEM, S-4800, Hitachi, 日本)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2010, JEOL, 日本),观察材料的形貌和碳包覆结构.通过热重分析(TGA-DTA, Netzsch STA 449 C, 德国)确定产物中碳含量,加热速率为 10 °C · min⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

材料的 X 射线衍射谱如图 1 所示.由图可见,各衍射峰位置与 LiFePO₄ 标准谱图(JCPDS Card No. 40-1499)基本吻合,无杂质峰,说明材料具有纯相橄榄石结构.材料的峰形尖锐,说明材料的结晶性较好.此外,谱图中无石墨相的衍射峰,说明淀粉 600 °C 下碳化形成无定形碳并将 Fe(III)还原为 Fe(II).

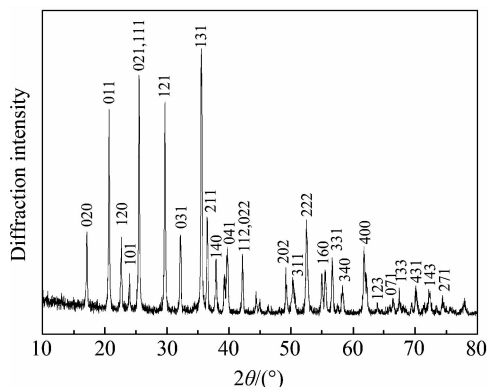


图 1 LiFePO₄/C 材料的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of LiFePO₄/C composite

2.2 LiFePO₄/C 复合物的 SEM 分析

图 2 展示了 LiFePO₄/C 复合材料 10 000 倍(A)和 60 000 倍(B)的形貌.从图中可以看出,烧结过程中部分颗粒生长变大,粒径在 100 nm 左右(图 2B),呈规则的球状,表面比较光滑且分散性好,只存在少量团聚,这可能是由于淀粉碳化后形成的碳包覆在 LiFePO₄ 表面,抑制了颗粒间的团聚.

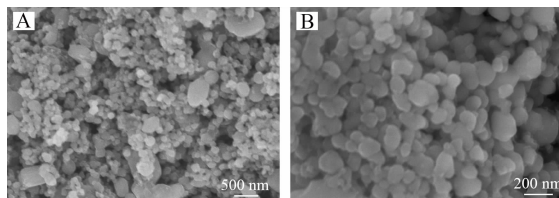


图 2 LiFePO₄/C 材料 10 000 倍(A)与 60 000 倍(B)下的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of LiFePO₄/C composite at 10 000 (A) and 60 000 (B) magnifications

2.3 LiFePO₄/C 复合材料的 TEM 分析

图 3 给出了 LiFePO₄/C 复合材料的透射电镜照片.如图 3A 所示,材料粒径大小均一,分散性良好.从图 3B 中可以看到, LiFePO₄ 晶粒外面覆盖着一层薄薄的碳膜,说明材料有着典型的核-壳结构,由淀粉碳化的无定形碳膜形成包覆外壳.碳膜极薄,只有 2 nm,既提高了颗粒的电子电导率又保证了颗粒间良好的电接触,也不致于阻碍 Li⁺ 的扩散^[15].此外,烧结过程中形成的包覆结构还会抑制颗粒的生长,从而缩短充放电过程中 Li⁺ 的传输距离.照片中有清晰的晶格条纹存在,对应(020)晶面,说明材料有较好的结晶度.

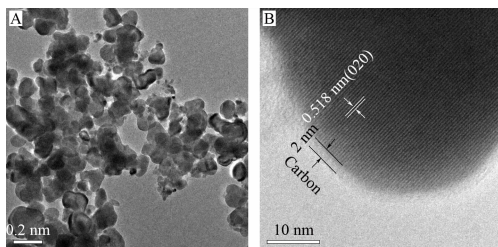


图 3 LiFePO₄/C 材料(A)和典型的碳包覆结构(B)的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of LiFePO₄/C composite (A) and typical carbon-coated structure (B)

TG-DTA 分析表明 LiFePO₄/C 复合材料含有约 5% (by mass) 的碳. 碳量太高会影响材料的能量密度, 碳量太低则不能在活性物质晶粒表面形成完整的包覆层, LiFePO₄/C 复合材料中含碳 5% (by mass) 是比较适宜的. 经测试, 材料的振实密度为 1.3 g · cm⁻³, 较高的振实密度可能归因于材料规整的球状形貌、较高的分散性和其光滑的表面.

2.4 电化学性能

图 4 是 Li/LiFePO₄ 电池在 0.2C 倍率时的首次充放电曲线(A)和循环寿命曲线(B). 从图中可以看出, 电池在 3.5 和 3.4 V (vs. Li) 有着十分平坦的电位平台, 分别对应着 Li⁺ 的脱出和嵌入, 而且充放电平台之间的电位差很小, 说明电极阻抗较低. 电极的首次充电比容量为 164 mAh · g⁻¹, 放电比容量为 162 mAh · g⁻¹, 接近理论比容量 170 mAh · g⁻¹, 可逆性较好. 循环 70 周后放电比容量仍有 160 mAh · g⁻¹, 容量保持率为 98.5%, 说明 LiFePO₄/C 电极具有良好的循环性能.

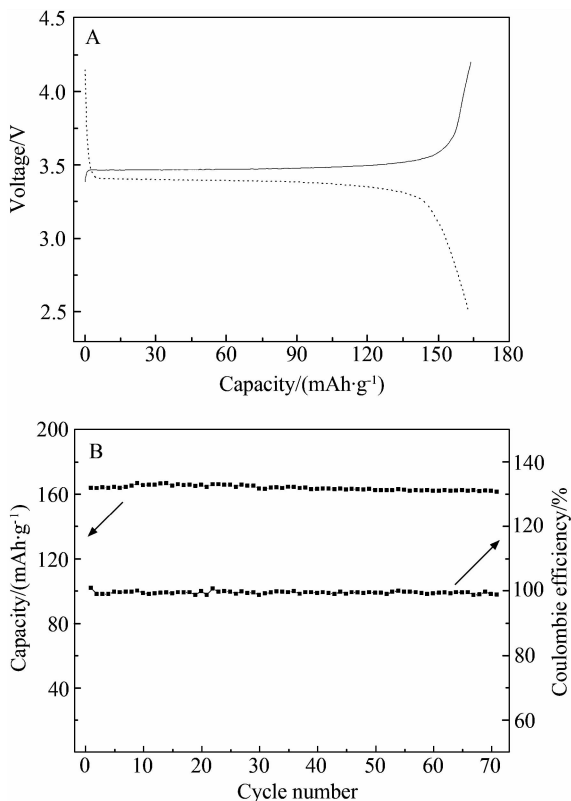


图 4 Li/LiFePO₄ 电池 0.2C 时的首次充放电曲线(A)和循环寿命曲线(B)

Fig. 4 Initial charge/discharge (A) and cycle life (B) curves of Li/LiFePO₄ cell at 0.2C

图 5 为 Li/LiFePO₄ 电池在不同倍率下的放电曲线和倍率性能曲线. 可以看出, 当倍率增加, 电位平台随之降低, 其比容量也从 143 mAh · g⁻¹ 依次降低至 135、127、116 和 105 mAh · g⁻¹. 这是由于电极极化增大, 致使部分活性物质的 Li⁺ 不能及时脱嵌, 从而使其比容量降低. 而该电池的倍率性能相当优异, 10C (1.7 A · g⁻¹) 时其放电比容量仍达 105 mAh · g⁻¹, 而且当倍率降低时, 其比容量即随之回升, 这表明 LiFePO₄/C 电极具有较好的倍率性能, 可承受大功率的充放电且结构不易破坏.

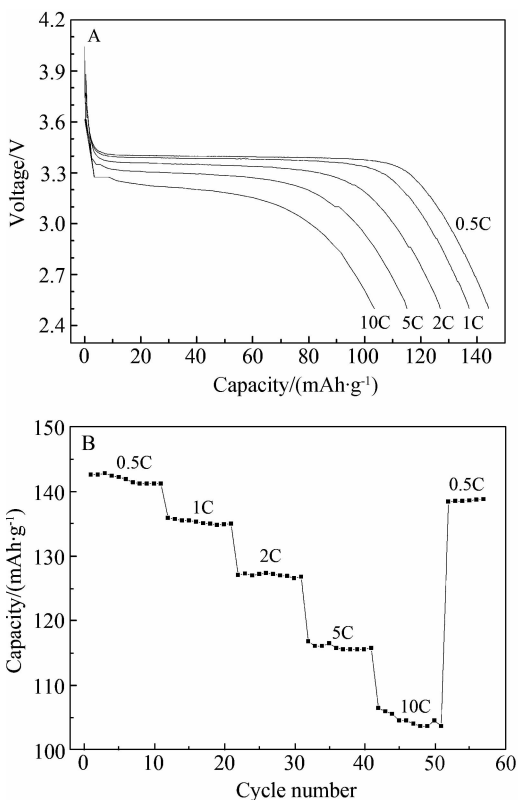


图 5 不同电流密度下 Li/LiFePO₄ 电池的放电曲线(A)和 LiFePO₄/C 电极的倍率性能曲线(B)

Fig. 5 Discharge curves of Li/LiFePO₄ cell at different current densities (A) and rate performance of LiFePO₄/C electrode (B)

图 6 给出了 10C 倍率时 Li/LiFePO₄ 电池的循环寿命曲线. 由图可见, 电极的首周放电比容量为 107 mAh · g⁻¹, 经 500 周循环后, 其放电比容量为 81 mAh · g⁻¹, 相当于初始容量的 75.7%, 与文献 [16] 报道的相比, 本文制备的 LiFePO₄/C 电极在 10C 时的放电性能并不优越, 但是其合成简单快速, 只需单一惰性气氛 600 °C 下烧结, 故有望用于

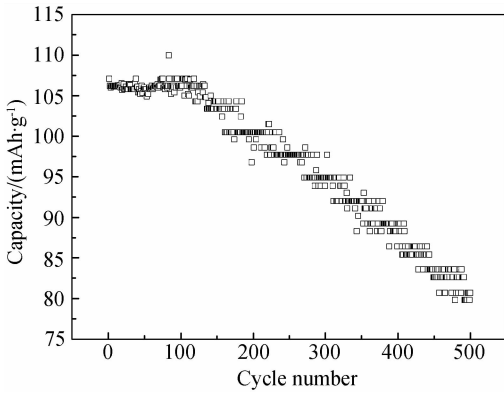


图6 10C倍率下Li/LiFePO₄电池的循环寿命曲线

Fig.6 Cycle life curves of Li/LiFePO₄ cell at 10C

大功率电源正极材料。

3 结 论

采用碳热还原法及廉价原材料简单快速合成了球形纳米LiFePO₄/C复合电极材料,方法重现性好,易规模化生产。橄榄石型结构固有的热稳定性及高结晶性使复合材料具有优异的电化学性能,10C倍率时该电极比容量为107 mAh·g⁻¹,500周期的比容量仍有81 mAh·g⁻¹。此外,材料的振实密度高达1.3 g·cm⁻³。LiFePO₄/C材料的以上优点能满足大功率储能电源的要求。

参考文献 (References):

[1] Wang B G (王保国), Wang X Y (王先友), Shu H P (舒洪波), et al. Electrochemical performance of LiFePO₄/C cathode materials synthesized by solid-state reaction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2010, 20(12): 2351-2356.

[2] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188-1194.

[3] Yonemura M, Yamada A, Takei Y, et al. Comparative kinetic study of olivine Li_xMPO₄ (M = Fe, Mn) [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(9): A1352- A1356.

[4] Pier P P, Marla C, Silvera S, et al. Long-term cyclability of nanostructured LiFePO₄ [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(28): 4205-4211.

[5] Liu Y Y, Cao C B, Li J. Enhanced electrochemical performance of carbon nanospheres-LiFePO₄ composite by PEG based sol-gel synthesis [J]. Electrochimica

Acta, 2010, 55(12): 3921-3926.

[6] Xia X, Wang Z X, Chen L Q. Regeneration and characterization of air-oxidized LiFePO₄[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(10): 1442-1444.

[7] Zou H L (邹红丽), Zhang G H (张光辉), Shen P K (沈培康). Hydrothermal reduction synthesis of LiFePO₄ and its electrochemical performance [J]. Journal of Electrochemistry (电化学), 2010, 16(4): 416-419.

[8] Wang Z X(王兆翔), Chen L Q(陈立泉). Research progress of cathode materials for lithium ion batteries [J]. Chinese Journal of Power Sources(电源技术), 2008, 32(5): 287-292.

[9] Prosini P P, Lisi M, Zane D, et al. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO₄ [J]. Solid State Ionics, 2002, 148(1/2): 45-51.

[10] Wang Y G, Wang Y R, Hosono E, et al. The design of a LiFePO₄/Carbon nanocomposite with a core-shell structure and its synthesis by an in situ polymerization restriction method[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(39): 7461-7465.

[11] Wu Y M, Wen Z H, Li J H. Hierarchical carbon-coated LiFePO₄ nanoplate microspheres with high electrochemical performance for Li-ion batteries [J]. Advanced Materials, 2011, 23(9): 1126-1129.

[12] Huang Y H, Ren H B, Yin S Y, et al. Synthesis of LiFePO₄/C composite with high-rate performance by starch sol assisted rheological phase method [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(2): 610-613.

[13] Yu W L, Zhao Y P, Rao Q L. Rapid and continuous production of LiFePO₄/C nanoparticles in super heated water [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009, 17(1) 171-174.

[14] Lan Y C, Wang X D, Zhang J W, et al. Preparation and characterization of carbon-coated LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries with resorcinol-formaldehyde polymer as carbon precursor[J]. Powder Technology, 2011, 212(2): 327-331.

[15] Choa Y, George Ti F, Kao H. The effect of carbon coating thickness on the capacity of LiFePO₄/C composite cathodes[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 256- 262.

[16] Wang G X, Liu H, Liu J, et al. Mesoporous LiFePO₄/C nanocomposite cathode materials for high power lithium ion batteries with superior performance[J]. Advanced Materials, 2010, 22(44): 4944-4948.

A Facile Approach to Prepare LiFePO₄/C Composite with High-Rate Performance

ZHANG Peng¹, KONG Ling-bin^{1,2*}, LUO Yong-chun², KANG Long²

(1. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu China)

Abstract: The LiFePO₄/C composite electrode material was synthesized by a moderate in situ carbothermal reduction method at 600 °C using FeCl₃·6H₂O, LiOH·H₂O and NH₄H₂PO₄ as starting materials, soluble starch sol as a carbon source and a reducing agent. This method is readily reproducible and possibly feasible to carry out large-scale synthesis. The structure and morphology of the LiFePO₄/C samples were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The synthesized LiFePO₄/C composite was in pure phase of olivine-type, shows highly crystalline and spherical morphology with the particle sizes in the range of 60 ~ 100 nm. The thickness of the carbon film could be as thin as about 2 nm for the isolated LiFePO₄/C particles, and the amount of carbon introduced into the composite was about 5% (by mass). The measured tap density of LiFePO₄/C composite was as high as 1.3 g·cm⁻³ and the initial discharge capacities of LiFePO₄/C composite reached 162, 143, 135, 127, 116 and 105 mAh·g⁻¹ at 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C and 10C rates, respectively. Remarkably, even after 500 cycles at 10C, the capacity of 81 mAh·g⁻¹ could be obtained.

Key words: Li ion battery; cathode materials; LiFePO₄/C; core-shell structure